

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO RÁPIDA DE PÓS NANOMÉTRICOS DE ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA

J.Miagava, D. Gouvêa

Laboratório de Processos Cerâmicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária
S. Paulo, SP, 05508-900
dgouvea@usp.br

RESUMO

A interpretação da sinterização de nanopartículas tem sido feita através de modelos cinéticos consagrados pela comunidade científica, mas que muitas vezes são insuficientes para integrar as modificações impostas pelo mundo nanométrico. Pós nanométricos de $ZrO_2-8,6MgO$ foram sintetizados pelo método Pechini a $500\text{ }^\circ\text{C} - 15\text{h}$. Comparando os resultados de medida de área superficial específica aos resultados do ensaio granulométrico, conclui-se que o pó é constituído de partículas muito finas e aglomeradas. Uma comparação é feita entre a sinterização rápida de amostras aglomeradas com aquelas moídas em sistema de alta energia. Apesar da diferença no estado de aglomeração e na densidade inicial dos compactos, os resultados são bem representados pelos modelos de sinterização que consideram as energias de superfície.

Palavras-chave: ZrO_2 , sinterização rápida, superfícies.

INTRODUÇÃO

Os estudos da sinterização de sistemas à base de zircônia são fundamentais para a obtenção de condutores iônicos de alta eficiência. A possibilidade da produção desses materiais por sinterização rápida - “fast firing” - é muito interessante, pois no caso de utilização de pós nanométricos, toda a

energia livre acumulada no material pode ser utilizada completamente para o processo de eliminação da porosidade em tempos muito menores que a de processos convencionais. O processo também possibilita a fabricação de materiais com microestrutura refinada e controlada.

O processo de sinterização tem sido extensivamente tratado como um fenômeno de difusão motivado pela movimentação de lacunas e em função das curvaturas [1]. Porém esses modelos de sinterização em que se leva em conta apenas os processos cinéticos envolvidos nem sempre são suficientes.

Uma vez que os modelos até então apresentados não se adequavam à sinterização de SnO₂, em suas pesquisas Gouvêa e Castro [2] apresentaram um modelo fenomenológico demonstrando que a relação entre o tamanho de grãos e a densificação durante a sinterização é controlada pela relação de energias de superfície do poro e do contorno de grão. Considerando que o mecanismo de transporte de massa do crescimento de grão é o mesmo que o da eliminação de poro, assumindo grãos simétricos foi, então, apresentada a seguinte relação:

$$\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} = \frac{\rho_t}{6K\delta} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (1)$$

onde D é o tamanho de grão, D₀ o tamanho de grão inicial, ρ é a densidade, ρ₀ é a densidade inicial, ρ_T é a densidade teórica do material, δ é a espessura da camada da interface e K é a constante de proporcionalidade. Foi demonstrado que a constante K apresenta relação com o ângulo diedro e, sabendo que o ângulo diedro está relacionado com as energias interfaciais, constatou-se a relação entre a densificação e as energias de superfície.

Este trabalho procura verificar a adequação do sistema ZrO₂-MgO sintetizado pelo método Pechini e sinterizado por “*fast-firing*” ao modelo de sinterização que comprova a existência da correlação entre a densificação e as energias de superfície.

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de ZrO₂-8,6%MgO foi obtido pelo método derivado da patente de Pechini [3] em que o precursor polimérico foi pirolisado parcialmente a 450°C

durante 4 horas a uma taxa de 1°C/min, desaglomerado e pirolisado a 500°C durante 15 horas a uma taxa de 5°C/min.

O estado de aglomeração do pó foi determinado através da comparação do ensaio granulométrico com a medida de área de superfície específica. Ensaio granulométrico foi realizado no equipamento Mastersizer 2000 com o acessório Hidro 200MU e a área de superfície específica foi determinada no equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics). Sendo S_{BET} a área de superfície específica, é possível calcular o tamanho médio de partícula a partir da expressão:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_t S_{BET}} \quad (2)$$

onde D é o diâmetro da partícula e ρ_t é a densidade teórica (5,86) [4].

De modo otimizar a densidade a verde das amostras feitas por prensagem, parte do pó foi moído a alta energia de modo a reduzir os aglomerados. A moagem foi realizada durante 15 minutos a 500 rpm com esferas de zircônia-ítria de 0,5mm de diâmetro em álcool isopropílico.

As amostras foram feitas por prensagem uniaxial com pressão 1ton/cm². Foi adicionado ao pó aproximadamente 2% em massa de água deionizada com o intuito de lubrificar o pó e melhorar a compactação. Cada pastilha a verde apresentou em média 0,35g e 10,15 mm de diâmetro.

Como o processo difusional é rápido e o aquecimento e resfriamento devem ser feitos também de forma rápida, para que preservem as condições isotérmicas do sistema, a sinterização foi feita em forno tubular. Duas pastilhas de ZrO₂-MgO sobre um suporte de fibra de alumina são introduzidas lentamente até a zona de 500°C para serem secas e a partir deste ponto são colocadas rapidamente no forno previamente aquecido na temperatura de sinterização. As taxas de aquecimento são maiores que 1000 °C/ min. A sinterização foi feita a 1200°C, 1250°C e 1300°C, sendo que, para cada temperatura, as amostras foram sinterizadas em períodos de 5 a 120 min.

O volume da amostra foi determinado medindo-se o diâmetro e a espessura das pastilhas. São feitas medidas de pontos diferentes de cada

amostra. A massa, o diâmetro médio e a espessura média foram utilizados para calcular a densidade das pastilhas admitindo-se formato cilíndrico das amostras.

Para determinar o tamanho de grão das amostras sinterizadas, estas foram fraturadas e foi utilizado o método dos interceptos lineares [5] nas imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (Quanta 600 FEG - FEI Company).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de área de superfície específica resultam em $86,85 \text{ m}^2/\text{g}$, o que equivale a um tamanho médio de partícula de $0,012 \mu\text{m}$.

O resultado do ensaio granulométrico para o pó sintetizado segue na figura 1 abaixo. Por esta técnica foi encontrado um tamanho médio de partícula de aproximadamente $30 \mu\text{m}$ dessa forma, comparando ao resultado da medida de área específica, conclui-se que o pó sintetizado é bastante fino, mas apresenta aglomerados.

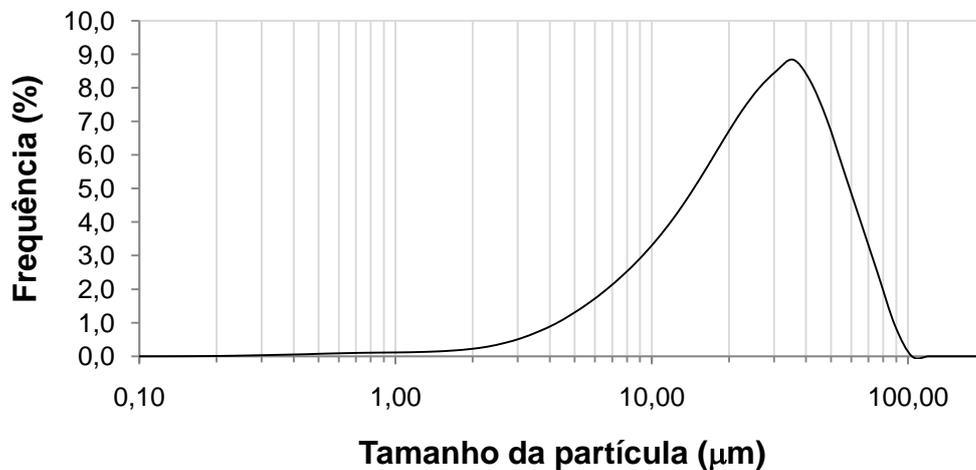


Figura 1: Distribuição granulométrica do pó sintetizado (antes da moagem).

Após a moagem de alta energia por 15 minutos houve significativa diminuição no tamanho médio de partícula (figura 2). Por se tratar de um material extremamente duro, seriam necessários períodos muito maiores de

moagem, porém o equipamento disponível não é adequado para períodos longos.

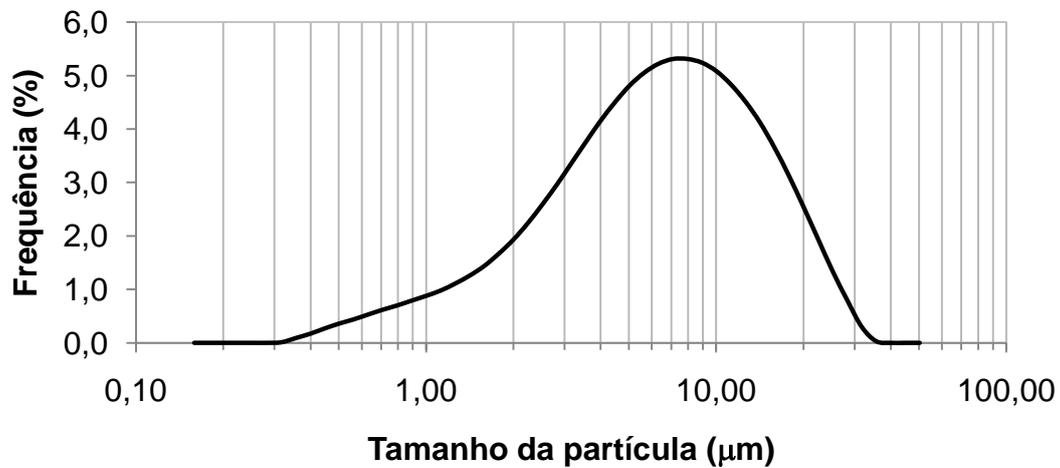


Figura 2: Distribuição granulométrica do pó após moagem por 15 minutos.

Primeiramente, foram sinterizadas amostras preparadas com o pó sem moagem e os resultados são apresentados a seguir na figura 3.

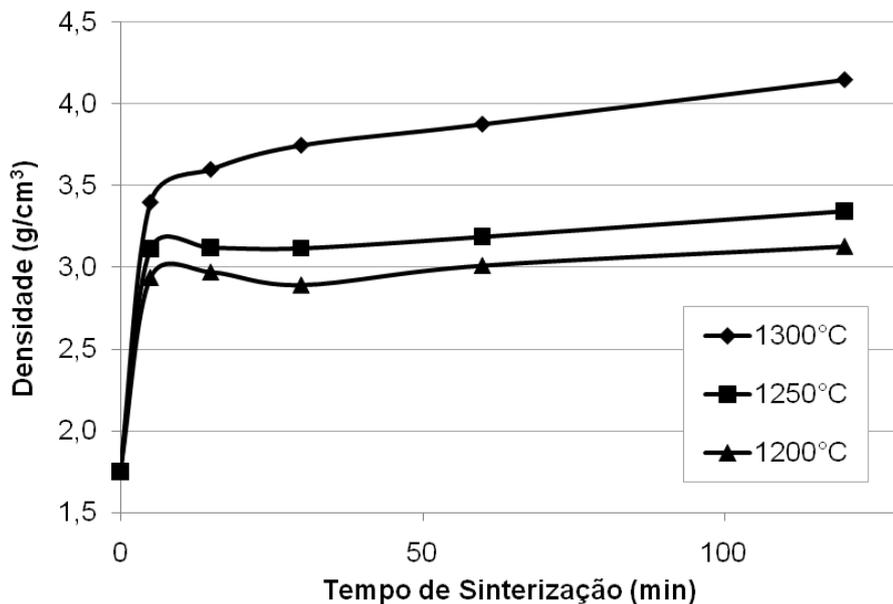


Figura 3: Sinterização de ZrO₂-8,6%MgO a 1200°C, 1250°C e 1300°C.

Em todas as temperaturas observamos que a sinterização ocorre de forma bastante acelerada nos primeiros instantes e aumenta ligeiramente com

o passar do tempo. Como esperado, as amostras sinterizadas a temperaturas maiores apresentam maior densidade final.

Dando seqüência, amostras feitas com o pó moído foram sinterizadas em duas situações: com e sem a adição de água deionizada.

A densidade a verde obtida com o pó moído foi maior do que sem moagem, confirmando que a quebra dos aglomerados possibilitou um melhor empacotamento, uma vez que estes aglomerados devem apresentar formatos bastante irregulares e porosidade interna.

Observou-se também o efeito lubrificante da água deionizada adicionada. A densidade a verde das amostras em que foram adicionadas água era significativamente maior (aproximadamente 13%).

Ao contrário que propõe a maioria dos modelos de sinterização comumente aceitos, as densidades finais para uma mesma temperatura, mas com densidades iniciais diferentes, foram bastante semelhantes (figura 4).

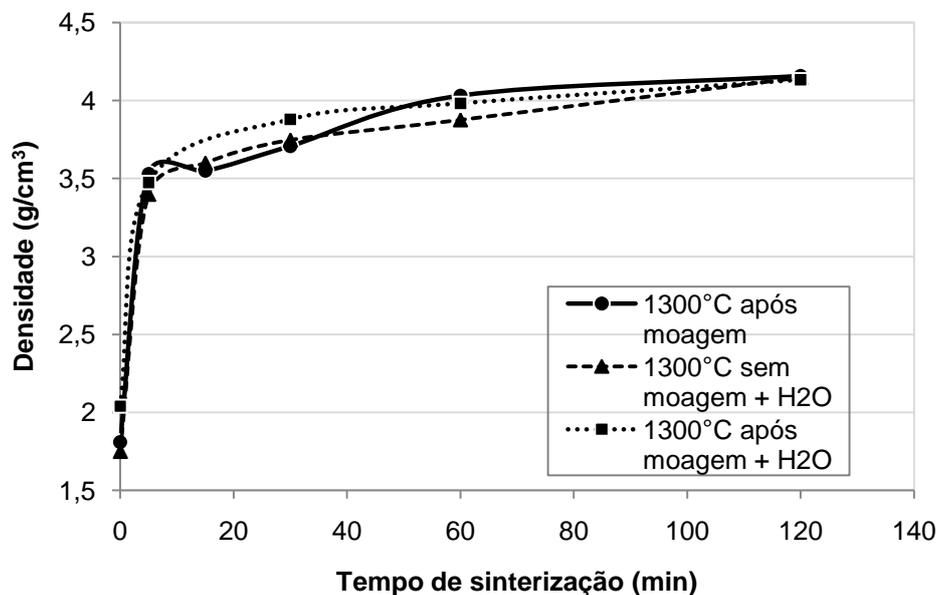


Figura 4: Densidade obtida da sinterização a 1300°C antes e após a moagem.

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar que as amostras após a sinterização são constituídas de pacotes extremamente densos, porém apresentando porosidade entre eles (figuras 5 e 6). Acredita-se que o alto grau de aglomeração do pó dificulta o

empacotamento na prensagem e, assim, esses pacotes densos seriam os aglomerados densificados e a porosidade os vazios entre os aglomerados.

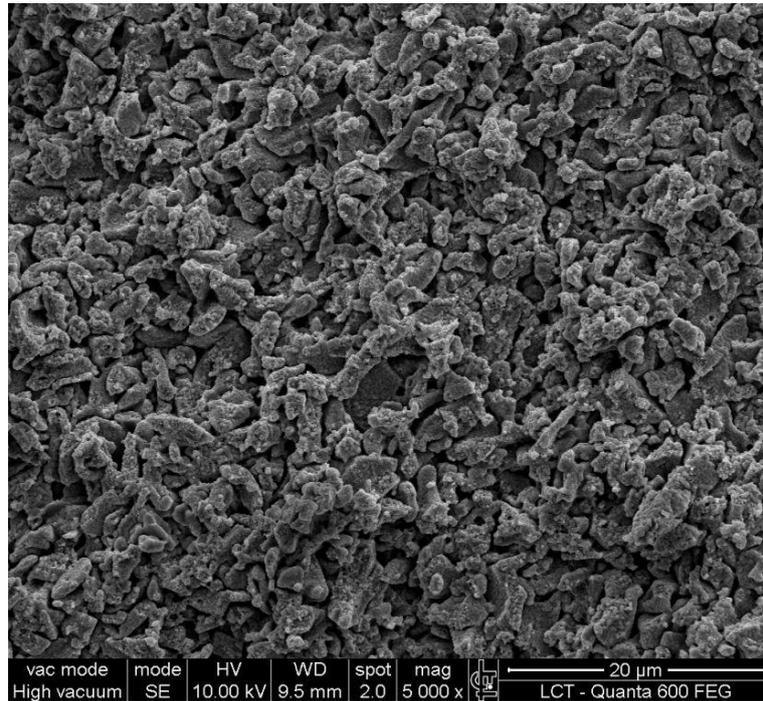


Figura 5: MEV da amostra feita a partir do pó moído (sem a adição de água deionizada) e sinterizada a 1300°C durante 15 minutos.

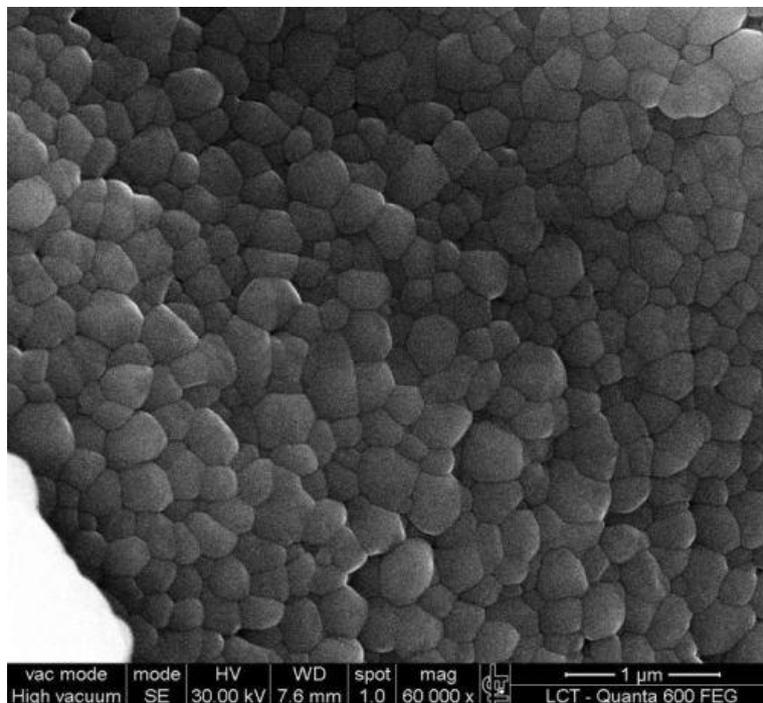


Figura 6: MEV da amostra feita a partir do pó sem moagem e sinterizada a 1300°C durante 30min.

Rearranjando a equação 1, temos:

$$\frac{1}{D} = A \frac{1}{\rho} + B \quad (3)$$

onde $A = \rho_T / 6K\delta$ e $B = -A(1/\rho_0) + (1/D_0)$.

Colocando os valores de tamanho médio de grãos encontrados pelo método dos interceptos em um gráfico de $1/D$ vs. $1/\rho$, podemos aproximar os pontos a uma reta, o que indica que o modelo sugerido [2] é adequado a este sistema (figuras 7 e 8).

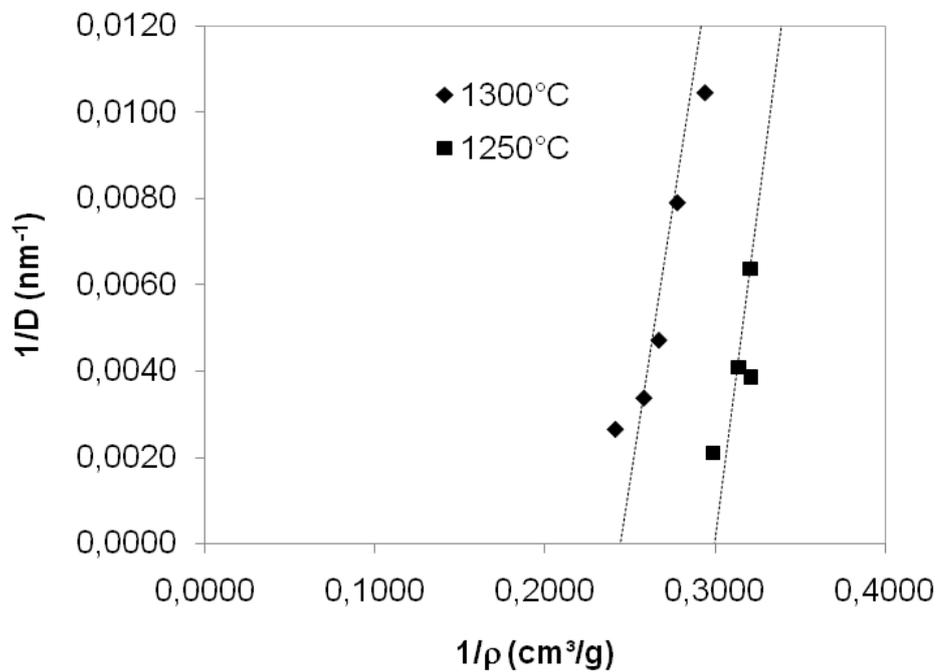


Figura 7: $1/D$ vs. $1/\rho$ para a sinterização de $ZrO_2-8,6\%MgO$ a $1250^\circ C$ e $1300^\circ C$. (amostras preparadas a partir do pó sem moagem).

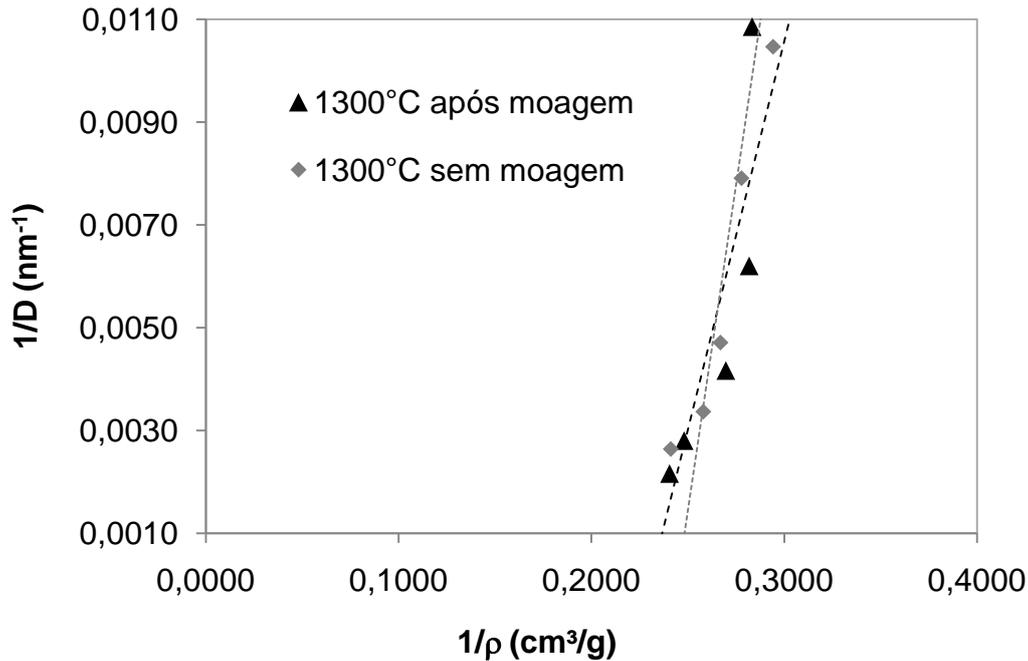


Figura 8: $1/D$ vs. $1/\rho$ para a sinterização de ZrO_2 -MgO nas condições antes e após moagem.

Ao verificarmos a adequação deste sistema a este modelo, estamos demonstrando que a energia do contorno de grão não pode ser negligenciada como é feito em outros modelos [2]. Esses modelos que não consideram a energia do contorno de grão muitas vezes se adequam aos sistemas de materiais metálicos, em que as ligações não-direcionais acarretam em baixas energias de contorno de grão, porém nos materiais cerâmicos, em que temos ligações iônicas ou covalentes, o mesmo não ocorre.

CONCLUSÕES

A sinterização de ZrO_2 -MgO mostrou-se rápida, apresentando uma quase estabilização da densificação nos primeiros minutos. Amostras com preparadas a partir do pó moído e sem moagem, resultando em densidades a verde diferentes, não apresentaram diferença na densidade final, contrariando os modelos clássicos de sinterização.

O sistema apresentou-se adequado ao modelo de sinterização baseado na relação entre as energias de superfície indicando uma relação entre o crescimento das partículas e eliminação da porosidade.

REFERÊNCIAS

- [1] KANG, S.-J.L. **Sintering - densification, grain growth and microstructure**. Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [2] GOUVEA, D.; CASTRO, R.H.R. Sintering: The role of interface energies. **Applied Surface Science**, v. 217, n. 1-4, p. 194-201, 2003.
- [3] PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earths titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Pat. n. 3.330.697, 1967.
- [4] MARCOS, P.J.B. **Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos a base de ZrO₂ sintetizados pelo método Pechini**. Tese Universidade de São Paulo, 2006.
- [5] **ASTM standard E112 (2004), "Standard test methods for determining average grain size"**. ASTM International, 1996.

STUDY OF THE FAST FIRING OF THE ZIRCONIA-MAGNESIA NANOMETRIC POWDER

ABSTRACT

The interpretation of the nanoparticles sintering has been made through kinetic models, but often is insufficient to incorporate the changes imposed by the “nano world”. Nanometric powders of $ZrO_2-8,6MgO$ were synthesized by the Pechini method at 500 ° C - 15h. Comparing the results of specific surface area and particle size test, we conclude that the powder consists of very fine particles, but hardly agglomerated. After fast firing sintering, a comparison is made between the samples in which the powder was agglomerated with those in which the powder was milled in high-energy system. Despite the difference in the state of agglomeration and the initial density of the samples, the results are well represented by models that consider the sintering surface energies.

Key-words: ZrO_2 , fast firing, surfaces.